Stochastische Thermodynamik II: Entropieproduktion, Thermodynamische Unschärferelation

Selin Öz

5. Juli 2023

AG Kierfeld
Fakultät Physik

Einführung

Mesostates

Entropieproduktion für geschlossene Systeme

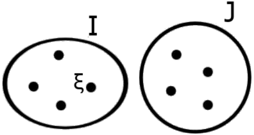
Entropieproduktion für offene Systeme

Unschärferelation

Mesostates

- **Microstate** ξ mit Energie $H(\xi)$ eines geschlossenen Geleichgewichtssystem im Kontakt mit Wärmebad mit der inversen Temperatur β
- Aus der statistischen Thermodynamik sind die **Freie Energie** F, **innere Energie** U und **Entropie** S bekannt

$$F = -(1/\beta)\ln\sum_{\xi}\exp[-\beta H(\xi)], \quad U = \partial_\beta(\beta F), \quad S = \beta^2\partial_\beta F$$



- Microstates ξ gehören einem **Mesostate** I. Die Wahrscheinlichkeit für den Mesostate I

$$P_I = \sum_{\xi\in I}\exp[-\beta(H(\xi) - F)] \equiv \exp[-\beta\left(F_I - F\right)]$$

- Die bedingte Wahrscheinlichkeit des Microstates ξ

$$P(\xi|I) = \exp[-\beta(H(\xi) - F)]/P_I = \exp[-\beta\left(H(\xi) - F_I\right)]$$

- Daraus folgen für die Freie Energie F_I, innere Energie U_I und Entropie S_I

$$F_I = -(1/\beta)\ln\sum_{\xi\in I}\exp[-\beta H(\xi)], \quad U_I = \partial_\beta(\beta F_I), \quad S_I = \beta^2\partial_\beta F = -\sum_{\xi\in I}P(\xi|I)\ln P(\xi|I)$$

- die freie Energie-Differenz zwischen den Mesostates I und J

$$\Delta_{IJ}F = F_J - F_I = -(1/\beta)\ln[P_J/P_I]$$

- aus der freien Energie-Differenz lässt sich die **detailed balance condition** ableiten

$$K_{IJ}/K_{JI} = \exp[-\beta\Delta_{IJ}F], \tag{1}$$

  wobei $K_{IJ} = \partial_t P(J, t'|I, t)_{t'=t}$ die Übergangsrate ist

- Wenn die Microstate-Dynamik schneller ist als die, der Mesostates, können die Übergangsraten unhabhänig davon, wie lange man sich in einem Zustand befindet, betrachtet werden. Die zeitliche Entwicklung der Wahrscheinlichkeit wird mit der **Master equation** beschrieben

$$\partial_t P_I(t) = \sum_J [P_J(t)K_{JI} - P_I(t)K_{IJ}] \tag{2}$$

Entropieproduktion entlang einer Trajektorie

- Die **totale Entropieproduktion** entlang einer Trajektorie ein Maß für eine gebrochene Zeit-Symmetrie

$$\Delta S_{\text{tot}}[I(t)] \equiv \ln\left(P[I(t)]/\tilde{P}[\tilde{I}(t)]\right)$$

mit $\tilde{I}(t) \equiv I(\mathrm{T} - t)$

- mit der **Master equation** für die explitziete P[I(t)], lässt sich die Entropieproduktion in drei Teile teilen

$$\Delta S_{\text{tot}}[I(t)] = \beta Q[I(t)] + \Delta S[I(t)] + \Delta S_{\text{sto}}[I(t)]$$

  - $\beta Q[I(t)] = -\beta\left(U_{I_\mathrm{T}} - U_{I_0}\right)$ ist die Entropieänderung im Wärmebad durch dissipierte Wärme
  - $\Delta S[I(t)] = S_{I_\mathrm{T}} - S_{I_0}$ ist Änderung der intrinsischen Entropie, wird oft vernachlässigt
  - $S_{\text{sto}}[I(t)] = -\ln P_{I(t)}(t)$ ist die Änderung der Stochastischen Entropie

Entropieproduktion im Esemble

- Die Entropieproduktion zwischen zwei Mesostates *I* und *J* setzt sich analog zusammen

$$\Delta_{IJ} S[I(t)] = \beta Q_{IJ} + \Delta_{IJ} S^{sys} = \ln[P_I(t)K_{IJ} / P_J(t)K_{JI}]$$

  - $\beta Q_{IJ} = -\beta \left(U_I - U_J\right)$ ist die Entropieänderung im Wärmebad durch dissipierte Wärme
  - $S^{sys} = S_{I(t)} - \ln P_{I(t)}(t)$, $S_{I(t)}$ ist die intrinsische Entropie
- die Entropieproduktion zwischen zwei Mesostates gemittelt über die Anzahl der Wechsel $\boldsymbol{n_{IJ}}$ von *I* zu *J* in der Zeit T ist die totale Entropieproduktion

$$\Delta S_{\text{tot}}[I(t)] = \sum_{IJ} n_{IJ} \Delta_{IJ} S[I(t)] = \sum_{IJ} n_{IJ} \ln[P_I(t)K_{IJ} / P_J(t)K_{JI}]$$

- die mittlere Entropieproduktionsrate

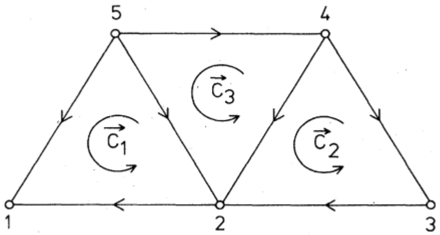
$$< \dot{s}_{\text{tot}} >= \sum_{IJ} P_I(t) K_{IJ} \Delta_{IJ} S[I(t)] = \sum_{I<J} [P_I(t)K_{IJ} - P_J(t)K_{JI}] \ln[P_I(t)K_{IJ} / P_J(t)K_{JI}] \geq 0$$

- **integral fluctuation theorem** für totale Entropieproduktion

$$< \exp[-\Delta S_{\text{tot}}] >= 1$$

Entropieproduktion durch Phänomenologie

- Strom $J_{ij} = K_{ij}P_j - K_{ji}P_i$
- zu jeden Kreis C_k gehört eine Affinität $A_{ij} = \ln K_{ij}P_j / K_{ji}P_i$
- Entropieproduktionsrate
  $\sigma = \sum_{i,j} J_{ij}A_{ij} = \sum_{I<J}[P_I(t)K_{IJ} - P_J(t)K_{JI}] \ln[P_I(t)K_{IJ} / P_J(t)K_{JI}]$



Entropieproduktion für offene Systeme

- System wird aufgeteilt in
  - Kern-System
  - Umgebende-Lösung, die als Teilchen-Reservoir dient, und externe machanische Arbeit liefert
- Die **detailed balance condition** wird zu

$$K_{IJ}/K_{JI} = \exp[-\beta\Delta_{IJ}F - \sum_{\alpha}\mu^{\alpha}d_{IJ}^{\alpha} + f d_{IJ}], \tag{3}$$

wobei $d_{IJ}^{\alpha} > 0$ heißt, dass Teilchen der Sorte α vom chemische Potential μ^{α} abgegeben werden, $f d_{IJ}$ ist die Arbeit, die von der Kraft f entlang der Länge d_{IJ} verrichtet wird

- Die Master equation beschreibt die Wahrscheinlichkeien des Kern-Systems

$$\partial_t P_I(t) = \sum_J [P_J(t)K_{JI} - P_I(t)K_{IJ}] \tag{4}$$

- Der erste Haupsatzt für die Trajektorie $I \to J$

$$\Delta_{IJ} U + \Delta_{IJ} U^{\mathrm{sol}} + W_{IJ}^{\mathrm{out}} = -Q_{IjJ}$$

- Zur Entropieänderung des Systems kommt nur die intrinsische Entropieänderung der Umgebundslösung

$$\Delta_{IJ} S^{\mathrm{sys}}(t) = \Delta_{IJ} S + \Delta_{IJ} S^{\mathrm{sol}} - \ln P_I / P_J$$

- Die totale Entropieänderung ist denach

$$\Delta_{IJ} S(t) = \beta Q_{IJ} + \Delta_{IJ} S^{\mathrm{sys}}(t) = \ln[P_I(t) K_{IJ} / P_J(t) K_{JI}]$$

- der zweite Hauptsatz auf Ensemble-Level

$$< \dot{s}_{\mathrm{tot}} >= \sum_{IJ} P_I(t) K_{IJ} \Delta_{IJ} S[I(t)] = \sum_{I<J} [P_I(t) K_{IJ} - P_J(t) K_{JI}] \ln[P_I(t) K_{IJ} / P_J(t) K_{JI}] \geq 0$$

Beispiel: Motorproteine

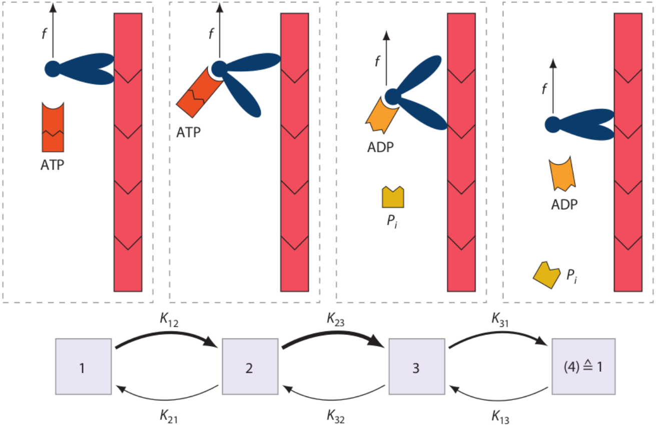
Ein Motor mit zwei Kopfen, der mit Hydrolyse von ATP betrieben wird (Kinesin)

(1→2) ATP bindet ans Molekühl

(2→3) ATP-Hydrolyse zu ADP und anorganisches Phosphat, vorderer Kopf macht Schritt

(3→1) ADP löst sich, hinterer Kopf macht Schritt

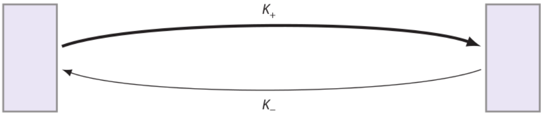
- $\alpha = T, D, P$ für ATP, ADP, Phosphat
- $d_{12}^{T} = 1$, $d_{23}^{P} = 1$, $d_{31}^{D} = 1$, und $d_{IJ}^{\alpha} = 0$
- $d_{23} = d_{31} = d/2$, $d_{12} = 0$, and $d_{JI} = -d_{IJ}$
- Die Rückraten K_{21}, K_{32} und K_{13} sind kleiner als K_{12}, K_{23} und K_{31}



Unschärferelation anhand eines Beispiels

Asymetrischer radom walk

- mittlere Position $< n >= j\mathrm{T}$ nach Zeit T
- mittlere Strom $j = K_+ - K_-$
- Diffusionkoeffizient $D =< (n- < n >)^2 > /2\mathrm{T} = (K_+ + K_-)/2$
- mittlere Entropieproduktion $\sigma = (K_+ - K_-) \ln K_+/K_-$



$$\sigma \geq j^2/D$$

$$(K_+ - K_-) \ln K_+/K_- \geq 2(K_+ - K_-)^2/(K_+ + K_-)$$

für $K_+ \geq K_-$

Unschärferelation allgemein

$$\sigma \geq j^2 / D$$

mit $j =< X(\mathrm{T}) > / \mathrm{T}$ und $D = \lim_{\mathrm{T}\to\infty} < X^2(\mathrm{T}) > - < X(\mathrm{T}) >^2 / 2\mathrm{T}$ und $X = \sum_{IJ} d_{IJ} n_{IJ}(\mathrm{T})$ mit $d_{IJ} = -d_{JI}$

Herleitung:

"Level 2.5 large deviations for continuous-time Markov processes" rate function I, gibt ein asyomptotisches Limit für eine Wahrscheinlichkeit für Fluktuationen

$$-1/T \ln P(p, j) = I(p, j)$$

$I(p, j)$ wird die Fluktuationen der empirischen Stroms j und der empirischen Wahrscheinlichkeitsdichte p, $I(p, j)$ ist bekannt

$$I(p, j) = \sum_{y<z} \Psi(j(y, z)), j^p(y, z), a^p(y, z)$$

mit $\Psi = \left[j \left((\operatorname{arcsinh}(j/a) - \operatorname{arcsinh}(\bar{j}/a)) \right) - \left(\sqrt{a^2 + j^2} - \sqrt{a^2 + \bar{j}^2} \right) \right]$, $\bar{j} = j / j^p$, $j^p = p(y)r(y, z) - p(z)r(z, y)$ und $a^p = \sqrt{p(y)p(z)r(y, z)r(z, y)}$

Ψ wird bis zur zweiten Ordung getaylort

$$\Psi \leq \Psi_{\text{quadratisch}} = \frac{(j - \bar{j})^2}{4\bar{j}^2}\left(2\bar{j}\ \mathrm{arcsinh}(\bar{j}/a)\right)$$

Ψ wird über die Entropie $S = \ln \frac{p(y)r(y,z)}{p(z)r(z,y)}$ ausgedrückt

$$\Psi \leq \Psi_{\text{quadratisch}} = \frac{(\bar{j} - 1)^2 \sigma^p}{4}$$

mit $\sigma^p = j^p S$

mit Ψ wird $I(p, j)$ berechnet

$$I(p,j) \leq I_{\text{quadratisch}}(p,j) = \sum_{y<z} \frac{\sigma^p}{4 j^p(y,z)^2}\left(j(y,z) - j^p(y,z)\right)^2$$

j wird mit d projeziert: $j_d = j \cdot d$

$$I(p,j) \leq I_{\text{quadratisch}}(p,j) = \frac{(j_d - j^p(y,z))^2}{4 j^p(y,z)^2} \sum_{y<z} \sigma^p$$

mit $\mathrm{var}(j_d) = 1/I''$

$$\frac{2(j_d)^2}{\mathrm{var}(j_d)} \leq \sum_{y<z} \sigma^p$$

Als letzes wird $j_d \rightarrow X$ ersetzt

Thermodynamische Kosten und Unsicherheit

Aus der Unschärferelation lassen dich die **thermodynamic uncertainty relation** herleiten

- die Unsicherheit $\epsilon^2 \equiv <(n-<n>)^2> / <n>^2 = 2D/(j^2\mathrm{T})$ für $\mathrm{T} \to \infty$ mit $<n> = j\mathrm{T}$
- die thermodynamische Kosten $C = \sigma\mathrm{T}/\beta$

$$\sigma \geq j^2/D \qquad | \cdot \mathrm{T}/\beta$$

$$\sigma\mathrm{T}/\beta \geq j^2/D\mathrm{T}/\beta$$

thermodynamic uncertainty relation

$$C \geq 2/\beta/\epsilon^2$$

Abschätzung des Wirkungsgrad molekular Motoren

- die Input-Leitung P^{in}
- die Output-Leitung $P^{\text{out}} = fv$, f ist die Kraft, v die Geschwindigkeit
- die mittlere Entropieproduktionsrate ist $\sigma = \beta(P^{\text{in}} - P^{\text{out}})$
- der Wirkungsgrad ist über $\eta = P^{\text{out}}/P^{\text{in}}$ definiert

obere Grenze des Wirkungsgrads

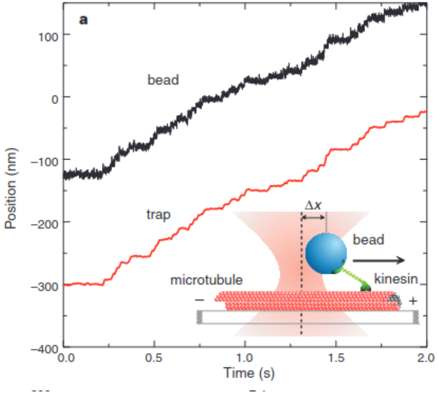
$$\eta = \frac{P^{\text{out}}}{P^{\text{in}}} = \frac{P^{\text{out}}}{P^{\text{out}} + \sigma/\beta} = \frac{fv}{fv + \sigma/\beta} \leq \frac{1}{1 + v/(Df\beta)}$$

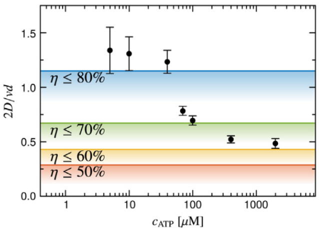
Wirkungsgrad von Kinesin

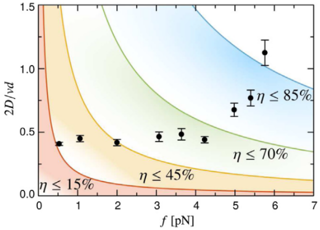
Ein Kinesin wird eine einem Bead verbundenm, dass in einer optischen Falle ist. Gemessen werden

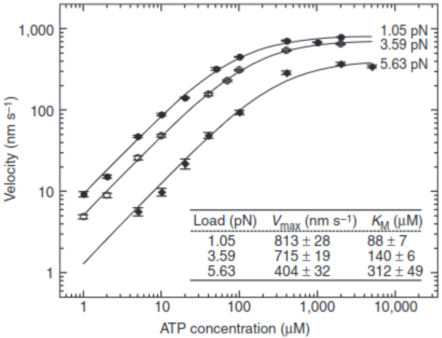
- Geschwindigkeit v
- Diffusionskonstante D
- randomness Parameter $r = 2D/vd$, d entspricht Motorschrittlänge

$$\eta \leq \frac{r}{r + 2/fd}$$




1.5
1.0
0.5
0.0
2D/vd
η ≤ 80%
η ≤ 70%
η ≤ 60%
η ≤ 50%
1
10
100
1000
cATP [μM]


1.5
1.0
0.5
0.0
2D/vd
η ≤ 85%
η ≤ 70%
η ≤ 45%
η ≤ 15%
0
1
2
3
4
5
6
7
f [pN]


1,000
100
10
1
Velocity (nm s−1)
1.05 pN
3.59 pN
5.63 pN
Load (pN) Vmax (nm s−1) KM (μM)
1.05 813 ± 28 88 ± 7
3.59 715 ± 19 140 ± 6
5.63 404 ± 32 312 ± 49
1
10
100
1,000
10,000
ATP concentration (μM)

Zusammenfassung

Entropieproduktion

- Esemble-Beschreibung und Trajektorien-Beschreibung sind equvalent
- Totaler Entropieproduktion setzt sich aus drei Teilen zusammen (Änderung im Bad, intrinsische Entropie und stochstische Entropie)

Unschärferelation

- nutzen Entropieproduktion
- können Aussagen über Ströme, Unschärfekosten und Wirkungsgrade treffen